# ⑩ 日本国特許庁(JP)

#### ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平4-7309

SIInt. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成 4年(1992) 1月10日

C 08 F 220/58

MND

7242 - 4 J9048 - 3B

D 06 M 15/29 15/263

9048 - 3B

未請求 請求項の数 2 (全9頁)

図発明の名称

水溶性共重合体分散剤及び乳化重合法

願 平2-106415 ②)特

願 平2(1990)4月24日 22出

勿発 明 者 加藤 直 行 三重県四日市市川尻町1000番地 三菱油化バーデイツシエ

株式会社内

塚 本 明 者 72)発

健 夫 三重県四日市市川尻町1000番地 三菱油化パーデイツシエ

株式会社内

给 木 ⑫発 明 者

直 孝 三重県四日市市川尻町1000番地 三菱油化パーデイツシエ

三重県四日市市川尻町1000番地

株式会社内

三菱油化パーデイツシ 勿出 顋 人

工株式会社

個代 理 人

弁理士 中谷 守也

最終頁に続く

明

/. 発明の名称

水溶性共重合体分散剤及び乳化重合法

ユ 特許請求の範囲

(/) (a) (メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリルアミドのN-アルキル誘導体及び(メ タ ) ア ク リ ル ア ミ ド の N ー ア ル キ ロ ー ル 誘 導 体 から選ばれた少なくともノ種の単量体単位をノ ~ 4 0 重量%、(b) 3 ~ 5 個の炭素原子を有す るモノオレフイン性不飽和カルポン酸の単量体 単位を3~40重量%、(c) (メタ)アクリル 酸アルキルエステル(アルキル基の炭素数は1 ~ 9 )、ビニル芳香族化合物、ハロゲン化ビニ ル、(メタ)アクリロニトリル及び飽和カルポ ン酸ピニルエステルから選ばれた少なくとも! 種の単層体単位を96~50重量%、並びに (d) 前記(a)~(c)の単量体単位以外の単量体 単位を0~10重量%含有する共重合体にアル カリを添加して水溶化させてなる水溶性共重合 体分散剂。

- 請求項 / に記載の水容性共重合体分散剤 (2)を分散剤として使用してNーアルキロール(メ タ)アクリルアミドをO.5~8重量%含有する 不飽和単量体混合物を乳化重合させる乳化重合 法。
- 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、水溶性共重合体分散剤、及び同水 密性共重合体分散剤を分散剤として用いるN-アルキロール(メタ)アクリルアミド含有不飽 和単量体混合物の乳化重合法に関する。本発明 の水溶性共重合体分散剤を用いてN-アルキロ ール(メタ)アクリルアミド含有不飽和単量体 混合物を乳化重合して得られる重合体水性分散 物は、たとえば木材、金属、紙、機維製品、ス レード及び各種の合成樹脂成形物等に対して耐 プロッキング性、耐薬品性、耐溶剤性等に優れ た架橋塗膜等を与えるととができる。時に、衣 料用コーテイング剤やカーペットのパツキング 剤に用いると、優れた繊維固着性を有し、耐水 性、耐洗濯性及びドライクリーニング性も良好な架橋塗膜を与えることのできる潜在架橋性の 水性分散物である。

#### ( 従来技術)

衣料のコーテイング剤やカーペットのパッキング剤は、衣料やカーペットの繊維間の固着や風合の調整等の目的に使用されるが、、耐性や耐クリーニング性を付与させるために、アルはでなければならない。そのために、カーマル(メタ)アクリルアミドを含有する共和単量体混合物を乳化重合させて得られる共動合体水性分散物が使用されている。

そして従来のNーアルキロール(メタ)アクリルアミドを含有する不飽和単量体混合物を乳化重合体水性分散物を製造する場合の乳化剤には、いわゆるアニオン性の乳化剤が使用されていたが、その含乳化剤がもれる重合体水性分散物は、その含有する乳化剤に起因して、耐水性に劣る皮膜等を与える欠点があつた。

キロール(メタ)アクリルアミド含有不飽和単量体混合物を乳化重合する方法を提供することを目的とするものである。

### (課題の解決手段)

本発明の水溶性共重合体分散剤は、(a) (メ タ) アクリルアミド、(メタ) アクリルアミド のN-アルキル誘導体及び(メタ)アクリルア ミドのN-アルキロ-ル誘導体から選ばれた少 なくとも1種の単量体単位を1~40重量%、 (b) 3~5 個の 炭素 原子を有するモノオレフイ ン 性 不 飽 和 カ ル ポ ン 酸 の 単 量 体 単 位 を 3 ~ 4 *0* 重量%、(c) (メタ)アクリル酸アルキルエス テル(アルキル基の炭素数は1~9)、ピニル 芳香族化合物、ハロゲン化ピニル、(メタ)ア クリロニトリル及び飽和カルポン酸ピニルエス テルから選ばれた少なくとも1種の単量体単位 を 9 6 ~ 5 0 重量 %、 並 ぴ に (d) 前 記 (a) ~ ( c) の単量体単位以外の単量体単位を0~10 重量%含有する共重合体にアルカリを添加して 水溶化させてなる水溶性共重合体分散剤である。 他方、本発明者等は、さきに、アルデェ重要というではかり、本発明者等は、さきに、アルデェ重要をは、アルガーのでは、アルガーを対して、アルガーを対して、アルガーを対して、アルガーを対したが、日本のでは、からない、日本のでは、からない、日本のでは、アルガーのでは、アルボールを対し、アルボールを対し、アルボールを対し、アルボールを対し、アルボールを対し、アルボールを対し、アルボールを対し、アルボールを対し、アルボールを対し、アルボールを対し、アルボールを対し、アルボールを対し、アルボールを対し、アルボールを対し、アルカルのであるというであるが、その皮膜等があるというであるが、その皮膜等があるというであるが、その皮膜等があるというであるが、その皮膜等があるというであるが、アルカルのであるが、アルカルのであるが、アルカルのであるが、アルガーのであるというでは、アルガーを対し、アルガーのでは、ア

#### (発明の課題)

本発明は、Nーアルキロール(メタ)アクリルアミド含有不飽和単量体混合物等の乳化重合用分散剤として用いた場合に、耐水性、耐洗潤性及び耐ドライクリーニング性等に優れた架橋皮膜等を与えることのできる重合体分散物にといる水溶性共重合体分散剤を提供することののかでは大変のであるがあれる水溶性共重合体分散剤を用いてNーアル

また、本発明の乳化重合法は、前記の本発明の水容性共重合体分散剤を分散剤として使用してN-アルキロール(メタ)アクリルアミドをの、5~8重量%含有する不飽和単量体混合物を乳化重合させる方法である。

本明細書に記載の「(メタ)アクリルアミドとは、アクリルアミドとメタクリルアミドとの総称であり、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸とメタクリル酸との総称であり、さらに「(メタ)アクリロニトリルとの総称であり、その他とれらに進じる。

本発明の水溶性共重合体分散剤の調製に用いられる共重合体の単量体単位(a)を形成せしめる単量体としては、たとえばアクリルアミドのNーアルアクリルアミド、アクリルアミド、アクリルアミド、ステルアクリルアミド、ステルアクリルアミド、ステルアクリルアミド、ステルメタクリルアミド、ステルメタクリルアミド、ステルメタクリルアミド、ステルメタクリルアミド、ステルメタクリルアミド、ステルメタクリルアミド、ステルメタクリルアミド、ステルメタクリルアミド、ステルメタクリルアミド、ステルメタクリルアミド、ステルメタクリ

ルアミドなど)、アクリルアミドのNーアルキロール誘導体(たとえばNーメチロールアクリルアミドなど)、メタクリルアミドのNーアルキロール誘導体(たとえばNーメチロールメタクリルアミド、Nーエチロールメタクリルアミドなど)等があけられる。これらの単量体単位(a)は、その共重合体中に2種以上含まれていてもよい。

また、同共重合体の単量体単位(c)を形成せ しめる単量体としては、アクリル酸若しくはメ タクリル酸の炭素数1~9のアルキルエステル (たとえばアクリル酸若しくはメタクリル酸の メチル、エチル、イソプロピル、nープロピル 、n-ブチル、イソプチル、t-ブチルなどの エステル)、ピニル芳香族化合物(たとえばス チレン)、ハロゲン化ピニル(たとえば塩化ビ ニル、臭化ピニル、塩化ピニリデンなど)、ア クリロニトリル、メタクリロニトリル、飽和カ ルポン酸ピニルエステル(たとえば酢酸ピニル 、プロピオン酸ピニルなど)、プタジエンなど があげられる。特に好ましいその単量体はアク リル酸若しくはメタクリル酸の炭素数 / ~ 9 個 のアルキルエステル、及び酢酸ピニルである。 とれらの単量体単位(c)は、共重合体中に2種 以上含まれていてもよい。

単量体単位(c)の共重合体中の含有量は96~50重量%である。その含有量が50重量% より少なくなると、(a)及び(b)の単量体単位 なり、そのために皮膜の耐水白化性が低下する 傾向を示す。

また、同共重合体中の単量体単位(b)を形成せしめる単量体は、3~5個の炭素原子を有するモノオレフイン性不飽和カルボン酸である。、シカルボン酸はモノカルボン酸であつてもよい。その好ましては、アクリル酸、メタクリル酸、イタウリル酸、アクリル酸があげられる。これを登しては、サイン酸などがあげられる。これをの単量体単位(b)は、共重合体中に2種以上含まれていてもよい。

単量体単位(b)の共重合体中の含有量は3~ 40重量%である。その含有量%より 少ないと、共重合体がアルカリ添加によっつ果を 充分な水溶性を示さず、分散剤としての効果を 発揮できなくなる。また、その散剤としての 発光より多くなると、それを分散剤として明い て乳化重合して得られる重合体水性分散物 で乳化するくなり、乳化液より形成される皮膜 の耐水白化性が低下する。

の含有量が相対的に増大し、皮膜の耐水性が多 皮膜の耐水性の含有量が相対的に増大し、皮膜の耐水性が多 を重量がよりの単量体単位の含す量して、かりましてではまりのではよりのではよりのではよりのではない。 では、一年できないでは、一年できない。 では、大変には、一年できない。 では、大変には、一年できない。 では、大変には、一年できない。 では、大変には、一年できない。 での含有量の低下にならず、分散剤としての効果を発揮できない。

さらに、同共重合体の単量体単位(d)は、前配の単量体単位(a)~(c)以外の単量体単位であり、この単量体単位(d)は含有量が0~/0重量%であつて、必須成分ではない。

この単者体単位(d)を形成せしめる単量体としては、たとえばモノオレフイン性不飽和スルホン酸(たとえばピニルスルホン酸、メチルアクリルアミドプロパンスルホン酸など)、及びヒドロキシル基含有単量体(たとえばユーヒドロキシエチルアクリレート、ユーヒドロキシブ

ロピルアクリレートなど)等があげられる。 これらの単量体 (d) は、その共重合体中に2種以上含まれていてもよい。

以上述べた単量体単位(a)~(d)を、上記し たそれぞれの割合で含有する共重合体に、アル カリを添加すると、同共重合体中のカルポキシ ル基が部分的に又は完全に中和されて水溶性共 重合体となり、この水溶性共重合体は分散剤と して優れた効果を発揮する。その共重合体の水 幣化のために添加されるアルカリは、無機の水 溶性アルカリ(たとえば水酸化ナトリウム、水 酸化カリウムなど)、水に密解してアルカリ性 を示す無機塩類(たとえば炭酸水素ナトリウム 、ピロリン酸ナトリウムなど)は勿論のこと、 それ以外のアンモニア水や有機アミンなどが使 用できる。なお、共重合体中へのアルカリの旅 加は、必ずしも共重合体形成後である必要がな く、場合によつては単量体単位(b)を形成せし めるための共重合前の単量体にアルカリを添加 して中和させておいてから、共重合を行なわせ

また、その乳化重合させるNーアルギロール (メタ)アクリルアミド含有不飽和単量体混合 物中の他の単量体としては、たとえばスチレン 、αーメチルスチレン、クロロスチレンなどの 芳香族ピニル単量体;アクリル酸、メタクリル 酸等の不飽和カルポン酸;アクリル酸アミド、 メメクリル酸アミドなどの不飽和カルポン酸ア ミド;アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、 アクリル酸プチルなどのアクリル酸アルキルエ ステル; メタクリル酸メチル、メタクリル酸エ チルなどのメタクリル酸アルキルエステル;塩 化ピニル、臭化ピニル、塩化ピニリデン等のハ ロゲン化ピニル; 酢酸ピニル、プロピオン酸ピ ニルなどのピニルエステル、プタジエン、イソ プレンなどの共役ジェン;及びエチレンなどが あげられる。これらの他の単量体は、製品重合 体水性分散体の用途等に応じて適宜に選択使用 され、通常は2種以上を併用して共重合させる ことが多い。

本発明の乳化重合は、上記の特定の水溶性共

てもよい。

大に、本発明の乳化を含化させ、以上が格性では、大大の乳化を含化させ、、なかの乳化を含化させ、、なかの乳ののののののののでは、大大の一般である。 では、ないのののののののでは、ないでは、ないのでは、ないでは、ないのでは、ないでは、ないではないではないでは、ないではないではないではないでは、ないではないではないでは、ないではないではないでは、ないではないでは

との場合の乳化重合させる不飽和単量体混合物中のNーアルキロール(メタ)アクリルアミドの含有量は、前記したとおりのよ~8重量%であるが、衣料用のコーテイング剤やカーペットのバッキング剤等として適する重合体水化分散物を目的とするときには、その含有量は/~6重量%が好ましい。

重合体分散剤を分散剤として用いる以外は、常法にしたがつて行なわせればよく、勿論、その際に重合開始剤が使用されるし、その特定の分散剤に、場合によつてはさらに他の乳化剤や他の分散剤を併用することも可能である。

その開始剤としては、たとえば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどの過酸化物、アゾビスイソプチロニトリルなどが用いられ、特に水溶性開始剤、及び上記の開始剤に還元成分を組合わせたレドックス型開始剤が好ましい。

また、その併用できる乳化剤としては、たと えば高級アルコール硫酸エステル塩、アルキル ベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンア ルキルサルフエート塩、ポリオキシエト 塩な ルキルフエノールエーテルサルフエート塩を の陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレン アルキルエーテル、ポリオキシエチレンオキ ルフエノールエーテル、エチレンオキサイドア ロピレンオキサイドプロックコポリマー、ソルビタン誘導体等の非イオン性界面活性剤があげられる。

また、本発明の乳化重合において用いられる上記の特定の分散剤には、場合によつては他の分散剤、たとえばポリピニルアルコールがより、サンエチルロース等を併用できるが他の分散剤を多量に併用すると、得られる重合体分散体の優れた特性が損なわれるので、最少限の併用量にとどめるのが望ましい。

その乳化重合の温度条件は、格別の制限がないが、通常、40~98℃、好ましくは60~ 90℃である。

なお、本発明の乳化重合法においては、その 分散剤として用いるアルカリ 添加により水溶化 させた水溶性共重合体分散剤は、酸性領域において分散性能が低下するので、そのような場合 には特別の配慮が必要になる。たとえば、本発 明の乳化重合を、アクリル酸やメタクリル酸な どの不飽和カルポン酸単量体を用いて実施する

るので、成膜性が著しく良好であり、かつ形成される皮膜は、前記の架橋と相まつて耐水性、特に耐水白化性に著しく優れている。それの重合体水性分散物は、特に衣料用コーティング剤、カーペットバック剤、不動に使用できる。オーバーンダーなどとして好適に使用できる。する、この乳化重合体液にメラミンや尿素系のすられる。

# (実施例等)

以下に、実施例、比較例及び実験例をあげて さらに詳述する。これらの例に記載の「部」及 び「%」は、特に付記しない限り重量基準によ る。

## 寒施例 /

この例は水溶性共重合体分散剤の例である。 温度調節器、いかり型攪拌機、還流冷却器、 供給容器、温度計及び窒素導入管を備えた反応 容器内を窒素ガス置換したのち、これにブチル セロソルプ 200 部を装入した。 場合、或いは開始剤として過硫酸塩を用いて実施する場合等においては、重合反応系が酸性領域に傾きやすく、乳化が不安定になることがあるので、そのような場合には重合反応系にアルカリを添加して安定化させるのが望ましい。

別に、供給物Ⅰ、及び供給物Ⅱとして、下記の組成物を用意した。

## 供給物【

メタクリルTミド2 / 部アクリル酸9 部アクリル酸メチル9 0 部アクリル酸プチル3 0 部

#### 供給物工

プチルセロソルプ /00部 アゾピスイソプチロニトリル 6部

次いで、反応容器内を80℃に加熱して攪拌したがら、これに供給物「及び供給物」を均一に連続的に3時間かけて添加し反応させ、その添加終了後にさらに1時間、80℃に保つて重合反応を終了させた。重合生成物を室温に冷却して共重合体のブチルセロソルブ溶液を得た。

得られた共重合体の共重合組成、すなわち各単量体単位の含有量は表/に示すとおりであつた。

次いで、上記の共重合体溶液からロータリー

エパポレーターで有機容剤のプチルセロソルプ
ぞれ下記の組成物を用意した。 をほぼ完全に留去させたのち、水酸化ナトリウ ム水溶液を加えて中和し、さらに水で希釈して 、 農 度 2 0 % の 水 密 性 共 重 合 体 分 散 剤 の 水 容 液 を得た。

実施例2~3

これらの例は水溶性共重合体分散剤の例であ る。

単量体の種類及び使用量を種々に変更し、そ のほかは実施例/の方法に準じて重合反応させ 、表ノに示す各共重合体組成の重合体溶液を製 造し、さらに得られた各共重合体溶液から実施 例/の方法に準じて、各水溶性共重合体分散剤 の水溶液を得た。その詳細は表しに示す。

#### 実施例4

との例は水路性共重合体分散剤の例である。 実施例/で用いたのと同様の反応容器内を窶 素ガス置換したのち、これに水 200部、及びラ ウリル硫酸ソーダノ部を装入した。

別に、供給物「、及び供給物」として、それ

この共重合体の共重合組成は表ノに示すとお りであつた。

得られた共重合体分散液に水酸化ナトリウム 水溶液を加えて中和し、水溶性共重合体分散剤 水溶液を得た。この分散剤の詳細は表/に示し た。

比較例 /

この例は、比較のための水幣性共重合体分散 剤の例である。

実施例/の共重合体の製造に用いたのと同じ 反応容器内を窒素ガス電換したのち、これに水 200部を装入した。

別に、供給物「及び供給物」として、下記の 組成物をそれぞれ用意した。

供給物「

100部 水 6の部 アクリル酸 90部 アクリル酸メチル

供給物Ⅱ

水

100部

#### 供給物【

45部 水 0.5 部 ラウリル硫酸ソーダ 0.5 部 メタ重亜硫酸ソーダ N-メチロールアクリルアミ フケ部 下( 4 0 % 水溶液) ノケ部 メタクリル酸 45部 メタクリル酸メチル 60部 酢酸ピニル

#### 供給物Ⅱ

50部 水 2 部 過硫酸ナトリウム

次いで、反応容器内を85℃に加熱しながら 、これに供給物【、及び供給物【を均一に連続 的に3時間かけて添加した。その添加終了後、 反 応 容 器 内 を 9 0 C に 昇 温 し 、 そ の 温 度 で / 5 時間保つて重合反応を終了させた。重合反応終 了後、室温に冷却して共重合体の水性分散液を 得た。

## 過硫酸カリウム

2.5部

次いで、反応器内を90℃に加熱・攪拌しな がら、これに供給物【及び供給物】をそれぞれ 連続的に均一に3時間かけて添加した。その添 加終了後さらに1時間90℃に保つて重合反応 を終了させた。

重合反応生成物を冷却後、水で希釈して共重 合体分散剤の水容液とした。この分散剤水容液 の詳細は表しに示すとおりであつた。

以下余山

|              | <b>张</b>       |              | `        |         |        |       |
|--------------|----------------|--------------|----------|---------|--------|-------|
|              | <b>E</b>       | #            | 重合体      | 分散剤     | 調製物例   |       |
|              |                | 実施例/         | 実施例2     | 実施例3    | 案施例4   | 比較例 / |
| क्रम्या      | 重合用溶媒叉恜分散媒     | ブチルセロ<br>ソルブ | プチルセロソルプ | イソプロピル  | ¥      | ¥     |
| #            | メタクリルアミド       | #/           | 01       | I       | I      | 1     |
| <b>Ami</b> 4 | N-メチロールエクリルTミド | ı            | 4٦       | 47      | 20     | 1     |
| n #          | アクリル酸          | 9            | l        | 00      | 1      | 0 #   |
| 安全           | メタクリル酸         | ·<br>        | 01       | ļ       | 01     | į     |
| } (#         | アクリル酸 メチル      | 09           | ı        | 47      | 1      | 09    |
|              | メタクリル酸メチル      | ı            | \$ \$    |         | 30     | 1     |
| <b>%</b> )   | アクリル酸プチル       | 20           | 20       | 01      | 1      | 1     |
|              | 開製のルグ          | ı            | I        | رب<br>م | 0 #    | I     |
| 中華           | 中和に使用したアルカリ    | NaOH         | アンモニア    | NaOH    | N a OH | (4い)  |
| · <b>经</b>   | 分散剂水溶液濃度 (%)   | 20           | 20       | 20      | 20     | 20    |

いで、残りの供給物 I 及び供給物 I を同時に少量すつ3~3.5時間かけて反応容器に供給して重合反応させた。その供給終了後に、なお / 、 5 時間90℃に保つて反応させた。次いで、反応容器内を室温に冷却し、アンモニア水を加えて反応生成物の P H を 7~8 に調整し、重合体水性分散物を得た。

この乳化重合において用いた単量体の種類及びその量、分散剤水溶液の種類及びその量は表 2に示すとおりであり、また得られた重合体分 散物の固形分濃度及び平均粒子径は表えに示す とおりであつた。

寒 施 例 6 ~ 8

比較例2~3

これらの例は乳化重合の例である。

使用分散剤及び使用単量体を表えに示すように変更し、そのほかは実施例かの方法に準じて乳化重合させた。

得られた重合体水性分散物の固形分濃度及び 平均粒子径は表2に示すとおりであつた。

#### 実施例か

この例は乳化重合の例である。

温度調節器、いかり型攪拌機、遺流冷却器、供給容器、温度計及び窒素ガス導入管を備えた 反応容器内に、水300部及び実施例/で製造された共重合体分散剤水溶液(濃度20%)を装 入した。

別に、供給物「及び供給物」として、下記の組成物をそれぞれ用意した。

#### 供給物Ⅰ

メタクリル酸メチル220部アクリル酸2ーエチルヘキシル170部Nーメチロールメタクリルアミド10部

#### 供給物Ⅱ

水/20部過硫酸ナトリウム2.5部水酸化ナトリウム0.8部

次いで、反応器内を窒素ガス置換したのち、供給物 I の / / / 0 量を装入して 9 0 ℃ に加熱し、さらに供給物 I の / / / 0 を装入した。次

2

|              |             | 例                       | 9  | 足 焼                           | 例                             |              | 比 蓼           | <del>(81</del> ) |
|--------------|-------------|-------------------------|--|-------------------------------|-------------------------------|--------------|---------------|------------------|
|              |             |                         | 5  | 6                             | 7                             | 8            | 2             | 3                |
| _            | Я           | 散剤水溶液の種類(重量部)           | 実施例 /<br>(20)  | 実施例 <i>2</i><br>( <i>20</i> ) | 実施例 <i>3</i><br>( <i>30</i> ) | 実施例4<br>(30) | 比較例 /<br>(20) | <b>+ 1</b>       |
| 乳            | 単           | スチレン                    | and the same of th | 110                           | 190                           | <del>-</del> | 110           |                  |
| 化            | 量           | メタクリル酸メチル               | 220  | 100                           | _                             | 210          | 100           | 220              |
| 重            | 体           | アクリル酸プチル                | -  | 170                           | 190                           | 180          | 170           |                  |
| 合            |             | 2-エチルヘキシルアクリレート         | 170  | -                             |                               | _            |               | 170              |
| 条            | 重           | Nーメチロールメタクリルアミド         | 10   | _                             | 10                            | 4            | _             | 10               |
| 件            |             | N - メチロールアクリルアミド        | _  | 16                            | _                             | 6            | 16            |                  |
| !            | 部           | アクリルアミド                 | _  |                               | 5                             | _            |               | _                |
|              |             | アクリル酸                   | _  | 4                             | 5                             |              | 4             |                  |
| <del>生</del> | 生成重合体水性分散物  |                         |  |                               |                               |              |               |                  |
|              | 固形分濃度 (重量%) |                         |  | 48                            | 48                            | 45           | 50            | 50               |
|              | 平           | 均粒子径 (μ) * <sup>2</sup> | 0.1  | 0.12                          | 0.15                          | 0.12         | 0.3           | 0. /             |

# 表2の注

- \* /・・・・ p ー ノニルフエノールのエチレンオキサイド20モル付加物研製半エステルのナトリウム塩の35重量%水溶液と、p ー ノニルフエノールのエチレンオキサイド25モル付加物の20重量%水溶液との重量比 / 5 / 0 の混合物を25重量部使用した。
- \* 2 ・・・ 電子顕微鏡観察によつて測定。

## 実験例 / ~ 6

実施例 5~8、及び比較例 2~3の各乳化重合によつて得られた重合体水性分散物を、ガラス板上に厚さ 200 mの乾燥皮膜が得られるように強布し、20で3日間乾燥させたのので3日間乾燥させたのです。 30分間加熱硬化させた。 得られた硬化 まって 30分間加熱硬化させた。 得られた硬化 まって 5 cm × 5 cm の大きさに切断したものを試験片として用いて、下記の物性試験を行なつた。 表 3 にそれぞれ示すとおりであった。

## ① 耐水白化性

試験片を20℃の水に48時間浸漬した後 の白化を目視により観察し評価した。

## ② 耐温水白化性

試験片を60℃の水に24時間浸漬した後の白化を目視により観察し評価した。

## ③ 吸水率

試験片を60℃の水中に24時間浸漬してから取出した後の重量増加率を、吸水率として評価した。

#### ④ 耐溶剂性

試験片を20℃でパークロロエチレン中に 24時間浸漬してから取出した後の辺の膨張 率を測定し、耐溶剤性の評価とした。

| 晃水         | 與                                     | 東権倒さ | 2<br>来施例6 | 3 突施例7 | 米    | ,<br>五 | 5<br>比較包.2         |
|------------|---------------------------------------|------|-----------|--------|------|--------|--------------------|
| 皮          | 耐水白化性                                 | 自化本し | 自作本し      | 自化本し   | 自化本し | 自化大    | <del>بر</del><br>۲ |
|            | 耐福水白化性                                | 自化小  | 自化小       | 自化小    | 由化小  | 自化大    | K                  |
| <b>\$</b>  | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | 7. 2 | 0.7       | 9.0    | 7.3  | 3.2    | ~                  |
| <b>#</b> 1 | 市商益年(%)                               | 8    | 6/        | # /    | 7    | *      | _                  |

(発明の効果)

本発明の水溶性共重合体分散剤を分散剤として用いてNーアルキロール(メタ)アクリルアミドを含有する不飽和単量体混合物を乳化重合させて得られる重合体分散物は、耐水性及び耐溶剤性に優れた架橋皮膜を与えることができる

特許出願人 三菱油化パーデイッシェ株式会社

代 理 人 弁理士 中 谷 守 也

## 第1頁の続き

| ⓐInt. Cl.⁵                                    | 識別記号              | 厅内整埋番号                                       |
|---|-------------------|--|
| B 01 F 17/52<br>C 08 F 2/24<br>8/44<br>220/58 | MBT<br>MHV<br>MNG | 6345-4 G<br>7107-4 J<br>8016-4 J<br>7242-4 J |
| D 06 M 15/263<br>15/29                        | MING              | IZAZ 4 J                                     |